

(19) **European Patent Office**

(11) Publication number: **0 066,854**

(12) **EUROPEAN PATENT**

(51) Int. Cl.⁴ **D 21 H 5/10**,
D 01 F 2/28

(45) Date of publication of the Patent: April 3, 1985

(21) Application number: 82104887.3

(22) Date filed: June 3, 1982

(54) **SECURITY PAPER AND METHOD FOR PRODUCING SAME**

(30) Priority: June 5, 1981 DE 3,122,470

(43) Date of publication of the application:
December 15, 1982 Patent Bulletin 82/50

(45) Notice of Patent granting:
April 3, 1985 Patent Bulletin 85/14

(84) Designated contracting states:
AT CH FR GB IT LI SE

(56) References cited:
CH-A- 516,196
US-A- 2,208,653
US-A- 2,255,696
US-A- 3,068,063

(73) Patent proprietor:
GAO Gesellschaft fur Automation und Organisation mbH
Euckenstrasse 12
D-8000 Munich 70 (DE)

(72) Inventor: Kaule, Wittich
Germeringer Strasse 50
D-8035 Gauting (DE)

Inventor: Stenzel, Gerhard

Schiessstättstrasse 6
D-8000 Munich 2 (DE)

Inventor: Schwenk, Gerhard
Edelweissstrasse 20
D-8031 Puchheim (DE)

(74) Representative: Kador, Klunker, Schmitt-Nilson, Hirsch
Corneliusstrasse 15
D-8000 Munich (DE)

Note: Anyone may raise opposition at the European Patent Office against the granted European Patent within 9 months after notification is made of the granting of the European Patent in the European Patent Bulletin. The opposition is to be filed in writing and to have grounds. It is validly filed only if the opposition fees have been paid (Art. 99(1) European Patent Convention).

Description

The invention concerns a security paper with luminescent inclusions such as mottling fibers or security fibers.

In the following, in addition to bank notes and other valuable papers such as checks, debit cards, credit cards, other particularly secured documents such as identification papers and the like are to be understood as security papers. Such papers, whose commercial or use value far exceeds their material value, must to be recognizable as authentic by suitable measures and must be distinguishable from counterfeits and falsifications.

The embedding of security fibers and of luminescent mottling fibers in the paper pulp is included, among others, in the measures that have proven particularly suitable in the past for this purpose.

The security value of these authenticity marks is based on the fact that they can be embedded only during paper production in the sheet that is formed directly. For successful counterfeiting, it is thus necessary to have manual skill as well as knowledge, in addition to access to expensive apparatus, which the counterfeiter normally does not have available.

Nevertheless it is possible, and has been attempted with some success for several years to increase even further the security value of the above-named authenticity marks. For this purpose, the latter are equipped with additional properties in order to clearly make it difficult to counterfeit the authenticity mark. The counterfeiter thus must first successfully falsify or imitate the authenticity mark and then, in a second step, embed this mark in the security paper.

In this connection, security fibers with magnetic and/or electrically conducting coatings have already become known. Embedded items with these properties, however, are, on the one hand, relatively easy to counterfeit, and, on the other hand, require relatively complicated equipment for examining them.

Such fibers are easy to counterfeit, since they can be produced with commercially available emulsions of electrically conducting or magnetizable coatings by dipping the fibers into these emulsions and then drying in air; for imprint falsifications, in many cases, a lead pencil line is sufficient as a substitution for an electrically conducting fiber, or a line made with a commercially available felt marker that contains magnetizable inks, for a magnetizable fiber.

It is a relatively expensive process to examine such fibers, since detectors for detecting the electrical or magnetic properties usually must be brought very close and thus at a defined distance to the fibers; in addition, the authenticity signal in

these characteristics must be converted into a visually recognizable signal by evaluating devices connected downstream in each case. With visually luminescent characteristics, this evaluation can be performed with the eye of the observer. Thus, the above-named disadvantages do not occur with the use of luminescent embedded materials. For use in security papers, luminescent embeddings can be formed rather so that they are in fact easy and simple to counterfeit, but the luminescent substance itself is not commercially obtainable, nor can its production be conducted with the means available to the counterfeiter.

In this sense, suitable luminophores and their production are described in CH-A-516,196 for application also in security papers.

Chelates of lanthanides (i.e, the elements with the numbers 58-71 in the periodic table of elements) are used as luminophores.

These luminophores are characterized by a particularly narrow-band emission. In the above-named Patent, the linearly emitting luminophores are mixed with a printing ink and printed on the document. Coded information is characterized by the presence or absence of specific luminophores or their emission lines, which can serve as an authenticity mark. Emission is thus produced in the visible range of the optical spectrum; other emission lines in the near infrared are drawn on for expanding the usable spectral range.

Security papers with fluorescing fibers and fluorescing security threads are known from GB-A 417,488. This Patent teaches the impregnating of security threads or mottling fibers with fluorescing substances, which can be excited in the ultraviolet and emit in the visible range. Among others, a zinc complex of 8-hydroxyquinoline is named as an appropriate luminophore.

Another security paper also containing fluorescing fibers is known from US-A 2,208,853. The fibers described therein are comprised of an organic cellulose ester and contain tertiary amines, which cause the fluorescent properties. The luminophores named in the above-named publications have a broad-band emission spectrum. They are thus easy to counterfeit, on the one hand, and are not clearly identifiable, on the other hand.

Upon examination, there also results the disadvantage that one must leave free a relatively large spectral region for this authenticity mark for the secure recognition of the luminescence, which must stand out in color contrast to the printing ink; the printing ink colors to be used should thus not come close to this spectral region. Another disadvantage can be seen from the fact that the named fluorescent substances can be easily obtained and their availability, of course, facilitates the counterfeiting of the corresponding fibers or threads.

The above-named security method is further developed by US-A-2,255,696. The zinc complex mentioned earlier is dissolved in acetone for this purpose and

mixed with an acetone solution of cellulose acetate. Then a cellulose acetate fiber is spun from the solution, which [fiber] contains the luminophore with a concentration of 0.5% (weight). The thus-produced fiber fluoresces with ultraviolet light after excitation. As a consequence of the small concentration of luminophore in the fiber, a visual examination must take place in darkened room light. In addition, the disadvantages named for GB-A-417,488 also occur here.

The object of the present invention is to propose luminescent mottling fibers and/or security threads for security papers, which can be clearly identified and which are difficult to produce on the basis of their technology. The concentration of the luminophore in the fibers will thus be high enough that a visual authenticity examination is possible even under daylight conditions.

This object is solved with the means named in the characterizing part of the principal claim. Other configurations of the invention can be derived from the subclaims.

According to the invention, security paper is equipped with narrow-band luminescent mottling fibers or security threads comprised of cellulose acetate; the luminophores used are lanthanide chelates, which dissolve uniformly and with high concentration in the volume of the cellulose acetate fiber.

In the preferred embodiment of the compound, the luminescent fiber is colorless and emits intensely in the red region after excitation with UV light.

In order to produce luminescent fibers according to this invention, cellulose acetate is dissolved in acetone and mixed with an acetone solution of a lanthanide chelate. The lanthanide chelates to be used are soluble in acetone up to high concentrations; in experiments, solubilities of 68% (weight) were achieved in acetone. The mixture of the named solution prepared in this way is now spun into a fiber in a way known in and of itself.

The fiber according to this invention is preferably colorless and transparent; however, it can also be adjusted to white or a color by additives in a way known to the person of average skill in the art.

For use as mottling fibers, the fiber is now generally crinkled and cut into lengths of 3 to 4 mm. The mottling fibers obtained in this way can then be added to the pulp of a paper-making machine without further treatment according to known methods.

For application as security threads, the spun material is advantageously twisted into a thread; it has been shown to be extremely difficult to directly obtain threads of sufficient thickness with the spinning processes applied.

It is possible to provide the security thread with [specific] information, if it is twisted from individual fibers of different luminescence. The presence or absence of specific luminophores--recognizable by the presence or absence of specific emission lines or colors--then supplies the coded information; this can indicate, e.g., the value of banknotes.

A particularly obvious advantage of these fibers according to the invention is that the content of luminophores could be increased by a factor of 20 when compared with the prior art. Accordingly, the intensity of luminescence is also increased. This surprising effect is caused by the extraordinarily high solubility of lanthanide chelates in acetone, which has been already indicated above.

Due to the strong luminescent intensity, in order to examine the authenticity of the security paper according to the invention, a fiber can be dissolved or resolved with acetone; the luminophore also dissolves and bleeds into the paper pulp. Thus a correspondingly broad spot can be recognized under the UV lamp, which can be used as the authenticity criterion. Since the spot is not visible under room light or daylight, a security paper tested in this way can then be released again into circulation. Such an authenticity examination cannot be conducted with known mottling fibers. Another important advantage results from the narrow-band character of the luminescent emission of the fibers according to the invention. Thus, e.g., preferably, a europium β -diketone chelate with a concentration of 5% (weight) is used in a transparent cellulose acetate fiber.

Upon excitation with ultraviolet light, this fiber shows a very intense emission in the red range; the corresponding emission line has a spectral width of only 5 nm. For the forming of the printed image, one must thus leave free only a narrow spectral region for secure recognition of the authenticity mark.

A further advantage is that a colorless fiber, which luminesces intensely red, can be produced for the first time with this invention. Mottling fibers with conventional, broad-band fluorescence, in contrast, always have a basic color and are thus always visible to the naked eye.

Obvious advantages also result for the construction of automatically operating devices for examining the authenticity of security papers according to the invention. Since only light from a small spectral region must be introduced into the photodetector and the other regions of the spectrum can be masked by suitable filters, the signal-to-noise ratio can be very favorably maintained; this permits a simple and cost-favorable construction of the examining device. The favorable signal-to-noise ratio is brought about particularly also by the luminescent intensity, i.e., the signal level, which is considerably increased in comparison to the prior art.

Although preferred embodiments of the invention use visible luminescence, the invention is in no way limited to fibers and threads with luminescent emission in the visible range. In Example 2 below, a lanthanide chelate is described, which

emits exclusively in the infrared region, but has the same properties otherwise with respect to the invention as the luminophores emitting in the visible range. The application of such mottling fibers or security threads, e.g., is advantageous if one wishes to configure the authenticity control so that it cannot be counterfeited by anyone for the indicated reasons. In such devices, the emitted light is detected and evaluated by appropriate IR photodetectors or also by IR image sensors. A suitable examining device for detecting luminescent mottling fibers is described, e.g., in DE-B-2,037,755; it need only be adapted to the luminophore used by appropriate selection of filters and of the photoreceiver.

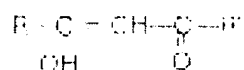
The invention will be explained in more detail below on the basis of two examples:

Example 1

Production of a colorless mottling fiber, which luminesces in the visible region at 610 nm.

1 mole of europium chloride ($\text{EuCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) is dissolved in methanol and mixed with a methanolic solution of 4 moles of 1-phenyl-1,3-butanedione. A solution of 4.2 moles of piperidine in methanol is added to this while stirring, whereby the reaction mixture turns yellow upon heating. After cooling, the mixture is poured into 20 liters of water with vigorous stirring, whereby the chelate is precipitated as a white flocculate, which is then filtered off, washed and dried in air at 80 °C.

Instead of 1-phenyl-1,3-butanedione, all derivatives of β -diketones or compounds containing 1-hydroxy-3-oxo groups of the general formula



may also be used as the chelating ligand, as long as an energy transfer to the central atom--which is here always a lanthanide (Nos. 58-71 [of the periodic table])--is made possible.

R and R' may be the same, or different or even parts of a cyclic product: e.g., R' = R = CH₃- or C₂H₅- or C₃H₂- (generally C_nH_{2n+1}) or CF₃- or C₂F₅- (generally C_nF_{2n+1}) or phenyl or naphthyl or thienyl or piperidyl.

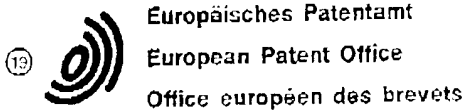
A 30% acetone solution is produced from the synthesized chelate and this is then added to an acetone solution of cellulose acetate. After this, the mixture is pressed through a nozzle into a heated precipitating shaft and is thus spun into a continuous thin fiber of cellulose acetate, which contains the luminophore up to a fraction of 10% (weight) in the volume. The fiber is then crinkled and cut into segments of approximately 3 mm length. The thus-produced mottling fibers luminesce intensely at 610 nm, if they are irradiated with ultraviolet light; the fibers are light-fast up to WS3 and stable with respect to gasoline, benzene, ether and oils.

For the production of security paper, the fibers are added in the known way to the pulp of a paper-making machine.

Example 2

Production of a colorless security thread which luminesces at 1.06 μm in the infrared region.

The corresponding chelate is produced as described in Example 1, wherein, however, one mole of $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ is used instead of 1 mole of $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A 30% acetone solution is prepared again from the chelate synthesized in this way and this is mixed with an acetone solution of cellulose acetate and spun into a fine fiber. Then several of these fibers are twisted into a thread of 0.5 mm width. This thread is colorless and intensely luminesces in the infrared region at 1.06 μm after excitation with visible light; it is light-fast and stable with respect to gasoline, benzene, ether and oils. For production of a corresponding security paper, it is introduced onto a double-forming vat paper-making machine by rollers between the two layers of the sheet being formed and is thus embedded in the paper pulp.



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 066 854 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift:
03.04.85

(51) Int. Cl.: **D 21 H 5/10, D 01 F 2/28**

(21) Anmeldenummer: **82104867.3**

(22) Anmeldetag: **03.08.82**

(54) Sicherheitspapier und Verfahren zur Herstellung desselben.

(90) Priorität: **05.08.81 DE 3122470**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.12.82 Patentblatt 82/50

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung: **03.04.85 Patentblatt 85/14**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT CH FR GB IT LI SE

(56) Entgegenhaltungen:
CH-A- 516 196
US-A- 2 208 653
US-A- 2 255 696
US-A- 3 068 063

(73) Patentinhaber: **GAO Gesellschaft für Automation und Organisation mbH**
Euckenstrasse 12
D-8000 München 70 (DE)

(72) Erfinder: **Kaula, Witalich**
Germeringer Strasse 50
D-6035 Gauting (DE)
Erfinder: **Stenzel, Gerhard**
Schlesstättstrasse 6
D-8000 München 2 (DE)
Erfinder: **Schwank, Gerhard**
Edelwaltsstrasse 20
D-8031 Puchheim (DE)

(74) Vertreter: **Kador, Klunker, Schmitt-Nilsson, Hirsch**
Corneliusstrasse 15
D-8000 München 5 (DE)

EP 0 066 854 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentabkommen).

Jouve, 18, rue St-Denis, 75001 Paris, France

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Sicherheitspapier mit lumineszierenden Einlagerungen wie Melierfasern oder Sicherheitsfäden.

Unter Sicherheitspapier werden im folgenden neben Banknoten und anderen geldwerten Papieren wie Schecks, Scheckkarten, Kreditkarten auch weitere besonders gesicherte Dokumente wie Ausweise und dergl. verstanden. Derartige Papiere, deren Handels- oder Nutzungswert den Materialwert bei weitem übersteigt, müssen durch geeignete Maßnahmen als echt erkennbar und von Nachahmungen und Fälschungen unterscheidbar sein.

Zu den Maßnahmen, die sich zu diesem Zwecke in der Vergangenheit besonders bewährt haben gehört unter anderem auch das Einbetten von Sicherheitsfäden sowie von lumineszierenden Melierfasern in den Papierstoff.

Der Sicherungswert dieser Echtheitskennzeichen ist darin begründet, daß sie nur während der Papierherstellung in das gerade entstehende Blatt eingebettet werden können. Zur erfolgreichen Nachahmung ist deshalb neben dem Zugriff auf aufwendige Apparaturen handwerkliches Können und Wissen in einem Maße erforderlich, daß dem Fälscher normalerweise nicht verfügbar ist.

Trotzdem ist es möglich und auch seit einigen Jahren mit Erfolg versucht worden, den Sicherungswert der vorstehend genannten Echtheitskennzeichen noch weiter zu erhöhen. Dazu stattet man diese mit zusätzlichen Eigenschaften aus, um schon die Nachbildung des Echtheitskennzeichens deutlich zu erschweren. Der Fälscher wird so gezwungen zunächst die Echtheitskennzeichen selbst erfolgreich zu fälschen bzw. nachzuahmen und diese dann in einem zweiten Schritt in das Sicherheitspapier einzubetten.

In diesem Zusammenhang sind bereits Sicherheitsfäden mit magnetischen und/oder elektrisch leitenden Beschichtungen bekannt geworden. Einbettungen mit solchen Eigenschaften sind aber einerseits vergleichsweise leicht nachzubilden und erfordern andererseits zu ihrer Überprüfung vergleichsweise komplizierte Vorrichtungen.

Leicht nachzuahmen sind solche Fasern, weil man mit handelsüblichen Emulsionen elektrisch leitende bzw. magnetisierbare Beschichtungen durch Eintauchen der Faser in diese Emulsionen und anschließende Lufttrocknung herstellen kann; für Elndruckfälschungen genügt in vielen Fällen schon ein Bleistiftstrich als Ersatz für eine elektrisch leitende Faser bzw. ein Strich mit einem im Handel erhältlichen Filzschreiber, der magnetisierbare Tinte enthält, für eine magnetisierbare Faser.

Vergleichsweise aufwendig zu prüfen sind solche Fasern, weil die Detektoren zum Nachweis der elektrischen bzw. der magnetischen Eigenschaften in der Regel sehr nahe und dabei mit definiertem Abstand an die Fasern herangebracht

werden müssen; außerdem muß das Echtheits-signal bei diesen Merkmalen in jedem Falle durch nachgeschaltete Auswertevorrichtungen in ein visuell erkennbares umgewandelt werden. Bei visuell lumineszierenden Kennzeichen wird diese Auswertung vom Auge des Beobachters erledigt. Deshalb treten die o. g. Nachteile bei der Verwendung lumineszierender Einbettungen nicht auf. Zur Verwendung in Sicherheitspapieren kann man lumineszierende Einbettungen vielmehr so ausbilden, daß sie zwar leicht und einfach nachzuweisen sind, die Lumineszenzstoffe selbst dabei aber weder im Handel erhältlich noch ihre Herstellung mit den dem Fälscher verfügbaren Mitteln durchführbar ist.

In diesem Sinne geeignete Luminophore und ihre Herstellung werden für die Anwendung auch bei Sicherheitspapieren in der CH-A 516 196 beschrieben.

Als Luminophore werden Chelate der Lanthanide verwendet (d. h. die Elemente mit den Ordnungszahlen 58-71 im Periodensystem der Elemente).

Diese Luminophore zeichnen sich durch eine besonders schmalbandige Emission aus. In der o. g. Patentschrift werden die linienhaft emittierenden Luminophore einer Druckfarbe beige-mischt und so auf das Dokument gedruckt. Durch Anwesenheit bzw. Abwesenheit bestimmter Luminophore bzw. ihrer Emissionslinien wird eine kodierte Information aufgezeichnet, welche als Echtheitskennzeichen dienen kann. Die Emission erfolgt dabei im sichtbaren Bereich des optischen Spektrums; zur Erweiterung des verwendbaren Spektralbereichs werden ferner Emissionslinien im nahen Infrarot herangezogen.

Sicherheitspapiere mit fluoreszierenden Fasern und fluoreszierenden Sicherheitsfäden sind aus der GB-A 417 488 bekannt. Diese Patentschrift lehrt Sicherheitsfäden bzw. Melierfasern mit fluoreszierenden Stoffen zu imprägnieren, welche im Ultraviolett anregbar sind und im Sichtbaren emittieren. Als entsprechende Luminophore wird u. a. ein Zink-Komplex von 8-Hydroxy-Chinolin genannt.

Ein weiteres ebenfalls fluoreszierende Fasern enthaltendes Sicherheitspapier ist aus der US-A 2208853 bekannt. Die darin beschriebenen Fasern bestehen aus einem organischen Celluloseester und enthalten tertiäre Amine, die die fluoreszierenden Eigenschaften bewirken. Die in den vorgenannten Druckschriften genannten Luminophore haben ein breitbandiges Emissionsspektrum. Sie sind deshalb einerseits einfach nachahmbar und andererseits nicht eindeutig identifizierbar.

Bei einer Prüfung resultiert daraus ferner der Nachteil, daß man zur sicheren Erkennung der Lumineszenz, welche sich vom Druckbild farblich abheben muß, einen relativ großen Spektralbereich für dieses Echtheitskennzeichen freizuhalten hat; die zu verwendenden Druckfarben dürfen

0 066 854

4

diesen Spektralbereich deshalb nicht tangieren. Ein weiterer Nachteil ist darin zu sehen, daß die genannten Fluoreszenzstoffe leicht erhältlich sind und ihre Verfügbarkeit das Nachbilden entsprechender Fasern bzw. Fäden naturgemäß erleichtert.

Durch die US-A-22 55 696 wird die o. g. Sicherungsmethode weiter ausgebildet. Der schon erwähnte Zink-Komplex wird dazu in Aceton gelöst und einer acetonischen Lösung von Celluloseacetat zugemischt. Aus dieser Lösung wird dann eine Celluloseacetatfaser gesponnen, die den Lumino-phor mit einer Konzentration von 0,5% (Gewicht) enthält. Die so hergestellte Faser fluoresziert nach Anregung mit ultraviolettem Licht. Infolge der geringen Konzentration des Lumino-phors in der Faser muß eine visuelle Überprüfung bei abgedunkeltem Raumlicht stattfinden. Darüberhinaus sind auch hier die schon bei der GB-A-417 488 genannten Nachteile wirksam.

Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, lumineszierende Melierfasern und/oder Sicherheitsfäden für Sicherheitspapiere vorzuschlagen, die eindeutig identifizierbar sind und aufgrund ihrer Technologie schwer herstellbar sind. Die Konzentration der Luminophore in den Fasern soll daher so hoch sein, daß eine visuelle Echtheitsprüfung auch bei Tageslichtbedingungen möglich ist.

Die Lösung dieser Aufgabe gelingt mit den im Kennzeichen des Hauptanspruchs genannten Mitteln. Weitere Ausbildungen der Erfindung sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

Erfindungsgemäß wird Sicherheitspapier mit schmalbandig lumineszierenden Melierfasern bzw. Sicherheitsfäden aus Celluloseacetat ausgestattet; die dabei verwendeten Luminophore sind Lanthanid-Chelate, der jeweils verwendete Luminophor ist gleichmäßig und mit hoher Konzentration im Volumen der Celluloseacetatfaser gelöst.

In der bevorzugten Ausführung der Verbindung ist die lumineszierende Faser farblos und ermittelt nach Anregung mit UV-Licht intensiv im Roten.

Zur Herstellung von lumineszierenden Fasern gemäß dieser Erfindung wird Celluloseacetat in Aceton gelöst und mit einer acetonischen Lösung eines Lanthanid-Chelates vermischt. Die verwendeten Lanthanid-Chelate sind in Aceton bis zu hohen Konzentrationen löslich; bei Versuchen wurden Löslichkeiten von 68 % (Gewicht) in Aceton erreicht. Die derart hergestellte Mischung der genannten Lösung wird nun in an sich bekannter Weise zu einer Faser versponnen.

Die Faser nach dieser Erfindung ist vorzugsweise farblos und transparent; sie kann aber in einer dem Fachmann bekannten Weise durch Zusätze auch weiß oder farbig eingestellt werden.

Zum Einsatz als Melierfaser wird die Faser nun im allgemeinen gekrauselt und auf 3 bis 4 mm Länge geschnitten. Die so erhaltenen Melierfasern können dann ohne weitere Behandlung nach bekannten Verfahren der Pulpa einer Papiermaschine zugefügt werden.

Für den Einsatz als Sicherheitsfaden wird das

Spinngut vorteilhafterweise zu einem Faden verdrillt; es hat sich nämlich als äußerst schwierig erwiesen, mit dem angewendeten Spinnverfahren direkt Fäden von ausreichender Dicke zu erzielen.

Dabei ist es möglich, den Sicherheitsfaden mit einer Information zu versehen, wenn man ihn aus unterschiedlich lumineszierenden Einzelfasern verdrillt. An- bzw. Abwesenheit bestimmter Lumino-phore — erkennbar durch An- bzw. Abwesenheit bestimmter Emissionslinien- bzw. Farben — bilden dann die codierte Information; diese kann z. B. den Wert von Banknoten angeben.

Ein besonders augenfälliger Vorteil dieser erfindungsgemäßen Fasern ist, daß der Lumino-phoregehalt gegenüber dem Stand der Technik um einen Faktor 20 gesteigert werden konnte. Dementsprechend gesteigert ist auch die Lumineszenzintensität. Dieser überraschende Effekt wird verursacht durch die außerordentlich große Löslichkeit der Lanthanid-Chelate in Aceton, auf die bereits weiter oben hingewiesen wurde.

Wegen der starken Lumineszenzintensität kann man zur Prüfung der Echtheit des erfindungsgemäßen Sicherheitspapiers eine Faser mit Aceton an- oder auflösen; dabei löst sich auch der Luminophor und « blutet » in den Papierstoff aus. Unter der UV-Lampe wird deshalb ein entsprechend breiter Fleck erkennbar, der als Echtheitskriterium verwendet werden kann. Weil der Fleck unter Raum- bzw. Tageslicht nicht sichtbar ist, kann ein so geprüftes Sicherheitspapier anschließend wieder in den Umlauf gegeben werden. Eine derartige Echtheitsprüfung läßt sich mit bekannten Melierfasern nicht durchführen. Ein weiterer wichtiger Vorteil resultiert aus der Schmalbandigkeit der Lumineszenzemission erfindungsgemäßer Fasern. So wird z. B. bevorzugt ein Europium- β -Diketonchelate mit einer Konzentration von 5 % (Gewicht) in einer transparenten Celluloseacetatfaser verwendet. Bei Anregung mit ultraviolettem Licht zeigt diese Faser eine sehr intensive Emission im Roten; die entsprechende Emissionslinie hat dabei nur eine spektrale Breite von 5 nm. Bei der Gestaltung des Druckbildes muß man deshalb nur einen schmalen Spektralbereich für ein sicheres Erkennen des Echtheitskennzeichens freihalten.

Vorteilhaft ist ferner, daß mit dieser Erfindung erstmals eine farblose Faser herstellbar ist, die stark rot luminesziert. Melierfasern mit herkömmlicher, breitbandiger Fluoreszenz weisen dagegen stets eine Körperfarbe auf und sind dadurch bereits mit bloßem Auge auszumachen.

Offensichtliche Vorteile ergeben sich auch für die Konstruktion von automatisch arbeitenden Vorrichtungen zum Prüfen der Echtheit von erfindungsgemäßigem Sicherheitspapier. Weil man dem Fotodetektor nur Licht aus einem kleinen Spektralbereich zuführen muß und die anderen Bereiche des Spektrums durch geeignete Filter abdeckbar sind, kann das Signalrauschverhältnis sehr günstig gehalten werden; dies gestattet eine einfache und kostengünstige Konstruktion des Prüfgerätes. Dabei ist das günstige Signalrau-

schverhältnis insbesondere auch durch die gegenüber dem Stand der Technik beträchtlich gesteigerte Lumineszenzintensität, d. h. den Signalpegel verursacht.

Auch wenn bevorzugte Ausführungen der Erfindung eine sichtbare Lumineszenz verwenden, ist deshalb die Erfindung keineswegs auf Fasern und Fäden mit Lumineszenzemission im Sichtbaren beschränkt. Im nachstehenden Beispiel 2 ist ein Lanthanid-Chelat beschrieben, der ausschließlich im Infraroten emittiert aber sonst im Hinblick auf die Erfindung die gleichen Eigenschaften aufweist, wie die im Sichtbaren emittierenden Luminophore. Die Anwendung solcher Melierfasern bzw. Sicherheitsfäden ist z. B. vorteilhaft, wenn man aus gegebenen Gründen die Echtheitskontrolle nicht von jedermann nachvollziehbar gestalten will. In solchen Vorrichtungen wird das emittierte Licht durch entsprechende IR-Fotodetektoren oder auch durch IR-Bildwandler nachgewiesen und ausgewertet. Eine geeignete Prüfvorrichtung zum Nachweis lumineszierender Melierfasern ist z. B. in der DE-B-20 37 755 beschrieben; sie muß lediglich durch entsprechende Wahl der Filter und des Fotocompensators an den verwendeten Luminophor angepaßt werden.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von zwei Beispielen näher erläutert:

Beispiel 1

Herstellung einer farblosen Melierfaser, die im Sichtbaren bei 610 nm luminesziert.

1 Mol Europiumchlorid ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) wird in Methanol gelöst und mit einer methanolischen Lösung von 4 Mol 1-Phenyl-1,3-butandion vermischt. Dazu gibt man unter Rühren eine Lösung von 4,2 Mol Piperidin in Methanol zu, wobei sich das Reaktionsgemisch unter Erwärmung gelb färbt. Nach dem Abkühlen gießt man das Gemisch unter starkem Rühren in 20 l Wasser, wobei der Chelat als weiße Flocke ausgeschieden wird, die abfiltriert, gewaschen und an Luft bei 80 °C getrocknet werden.

Statt 1-Phenyl-1,3-butandion können auch alle Derivate von β -Diketonen bzw. Verbindungen mit 1-Hydroxy-3-Oxo-Gruppierungen der allgemeinen Formel $\text{R}-\underset{\text{OH}}{\text{C}}=\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{C}-\text{R}'$ als che-

latbildende Liganden eingesetzt werden, sofern damit eine Energieübertragung auf das Zentralatom — das hier immer ein Lanthanid (Ordnungszahl 58-71) ist — ermöglicht wird.

R und R' können dabei gleich oder verschieden oder auch Teile eines cyclischen Produktes sein: z. B. $\text{R}'=\text{R}=\text{CH}_3$ oder C_6H_5 oder C_6H_2 (allgemein $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$) oder CF_3 oder C_2F_5 (allgemein $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$) oder Phenyl- oder Naphthyl- oder Thieryl- oder Piperidyl.

Aus dem synthetisierten Chelat wird eine 30 %ige acetonische Lösung hergestellt, und diese anschließend einer acetonischen Lösung von Celluloseacetat zugesetzt. Danach wird das Ge-

misch durch eine Düse in einen beheizten Fällschacht gedrückt und so zu einer endlosen dünnen Faser aus Celluloseacetat versponnen, welche den Luminophor bis zu einem Anteil von 10 % (Gewicht) im Volumen enthält. Die Faser wird dann gekräuselt und in Abschnitte von ungefähr 3 mm Länge geschnitten. Die so hergestellten Melierfasern lumineszieren intensiv bei 610 nm, wenn sie mit ultraviolettem Licht bestrahlt werden; die Fasern sind lichtecht bis WS3 und beständig gegenüber Benzin, Benzol, Äther und Ölen.

Zur Herstellung von Sicherheitspapier werden die Fasern in bekannter Weise der Pulpe einer Papiermaschine beigegeben.

Beispiel 2

Herstellung des farblosen Sicherheitsfadens der im Infraroten bei 1,06 μm luminesziert.

Der entsprechende Chelat wird wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt, wobei jedoch statt 1 Mol $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ein Mol $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ verwendet wird. Aus dem so synthetisierten Chelat wird wieder eine 30 %ige acetonische Lösung hergestellt, diese mit einer acetonischen Lösung von Celluloseacetat vermischt und zu einer feinen Faser versponnen. Anschließend werden mehrere dieser Fasern zu einem Faden von 0,5 mm Breite verdreht. Dieser Faden ist farblos und luminesziert intensiv im Infraroten bei 1,06 μm nach Anregung mit sichtbarem Licht; er ist lichtecht und beständig gegenüber Benzin, Benzol, Äther und Ölen. Zur Herstellung eines entsprechenden Sicherheitspapiers wird er auf einer Doppel-Rundsieb-Papiermaschine von Rolle zwischen die beiden Lagen des sich bildenden Blattes geführt und so vom Papierstoff umschlossen.

Ansprüche

1. Sicherheitspapier mit in der Papiermasse eingebetteten Fäden oder Fasern aus Celluloseacetat, das in gleichmäßiger Verteilung eine lumineszierende Substanz enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die lumineszierende Substanz ein schmalbandig lumineszierendes Lanthanid-Chelat ist.

2. Sicherheitspapier nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lanthanid-Chelate mit Konzentrationen bis zu 10 % (Gewicht) im Celluloseacetat vorhanden sind.

3. Sicherheitspapier nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die lumineszierenden Fäden oder Fasern nach Anregung mit ultraviolettem Licht im Sichtbaren schmalbandig emittieren.

4. Sicherheitspapier nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die lumineszierenden Fäden oder Fasern farblos sind und nach Anregung mit ultraviolettem Licht schmalbandig rot lumineszieren.

5. Sicherheitspapier nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die eingebetteten lumi-